

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 2 月 4 日
Date of Application:

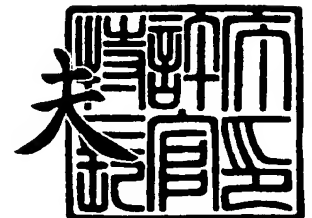
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 4 0 6 0 6 9
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 4 0 6 0 6 9]

出 願 人 セントラル硝子株式会社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 1 月 2 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 03G3155
【提出日】 平成15年12月 4日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08J 5/08
B32B 17/00
D06M 17/00
D06M 13/00

【発明者】
【住所又は居所】 三重県松阪市大口町 9 2 6 番地 セントラルグラスファイバー株
式会社 松阪工場
【氏名】 百武 弘行

【発明者】
【住所又は居所】 三重県松阪市大口町 9 2 6 番地 セントラルグラスファイバー株
式会社 松阪工場
【氏名】 門田 俊哉

【特許出願人】
【識別番号】 000002200
【氏名又は名称】 セントラル硝子株式会社

【代理人】
【識別番号】 100108671
【弁理士】
【氏名又は名称】 西 義之

【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2003- 13108
【出願日】 平成15年 1月22日

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 013837
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0012122

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

レゾルシン・ホルムアルデヒド樹脂とゴムラテックスとを水に分散させてなるガラス繊維被覆用第 1 液をガラス繊維に塗布し塗膜を形成した後に乾燥硬化させ 1 次被覆層とした後で、該 1 次被覆層上に異なる組成のガラス繊維被覆用第 2 液を塗布し塗膜を形成した後に乾燥硬化させて 2 次被覆層としたゴム補強用ガラス繊維において、ガラス繊維被覆用第 2 液がビスアリルナジイミドとゴムエラストマーと加硫剤と無機充填材とを有機溶剤に分散させてなることを特徴とするゴム補強用ガラス繊維。

【請求項 2】

上記ガラス繊維被覆用第 2 液がゴムエラストマーの全重量に対して、重量％で表して、ビスアリルナジイミドを、0.3％～10.0％、加硫剤を、0.5％～50.0％、無機充填材を、10.0％～70.0％含有し有機溶剤に分散させてなることを特徴とする請求項 1 に記載のゴム補強用ガラス繊維。

【請求項 3】

上記ガラス繊維被覆用第 2 液に分散されるビスアリルナジイミドが N-N'-ヘキサメチレンジアリルナジイミド、N-N'-(m-キシリレン)ジアリルナジイミド、または N-N'-(4,4'-ジフェニルメタン)ジアリルナジイミドであることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載のゴム補強用ガラス繊維。

【請求項 4】

上記ガラス繊維被覆用第 2 液に分散されるゴムエラストマーがクロロスルホン化ポリエチレンであることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項に記載のゴム補強用ガラス繊維。

【請求項 5】

上記ガラス繊維被覆用第 2 液に分散される無機充填材がカーボンブラックであることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか 1 項に記載のゴム補強用ガラス繊維。

【請求項 6】

上記ガラス繊維被覆用第 2 液に分散される加硫剤がニトロソ化合物および／または亜鉛化合物であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか 1 項に記載のゴム補強用ガラス繊維。

【請求項 7】

請求項 1 項乃至請求項 6 項のいずれか 1 項に記載のゴム補強用ガラス繊維の 2 次被覆層として用いられることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 6 のいずれか 1 項に記載のガラス繊維被覆用第 2 液。

【書類名】明細書

【発明の名称】ゴム補強用ガラス繊維

【技術分野】

【0001】

本発明は、各種ゴム製品の補強用に用いるガラス繊維と母材ゴムとの接着をより良好に行なうために表面処理を施したゴム補強用ガラス繊維に関し、特に自動車用タイミングベルト等の機械ベルトに用いるために、母材ゴム、例えば水素化ニトリルゴムに埋め込み、引っ張り強さ、寸法安定性を高めるためのゴム補強用ガラス繊維に関する。

【背景技術】

【0002】

機械ベルト、タイヤ等のゴム製品に強さを持たせるために、ガラス繊維、ナイロン繊維およびポリエステル繊維等の高強さ繊維を補強材として埋め込むことが一般的に広く行われており、ゴムに埋め込む補強用繊維には、母材であるゴムとの密着性がよく、界面が強固で剥離しないことが必要とされる。しかしながら、ガラス繊維をそのまま使用しても全く密着しないか、密着したとしても密着性が弱く界面が剥離してしまい補強としての用をなさない。

【0003】

機械ベルトには、母材であるゴムとガラス繊維の密着性を向上させ、界面の剥離を防止するために、通常、フィラメントを撚り合わせてヤーンとしたガラス繊維に、レゾルシン・ホルムアルデヒド樹脂と各種ラテックスとを水に分散させたガラス繊維被覆用塗布液を塗布した後、乾燥させ被覆層としたゴム補強用ガラス繊維が用いられる。該被覆層は、高温の環境下で、ガラス繊維を母材であるゴムに埋め込んでベルトに成形する際、ゴムとガラス繊維を接着させる効果を有するが、接着力、言い換えれば、接着強さは必ずしも十分ではない。例えば、自動車用タイミングベルトはエンジンルーム内の高温の環境下で使用されるため、母材には耐熱性ゴムである、硫黄または過酸化物により架橋された水素化ニトリルゴム等が用いられる。前記被覆処理のみでは、タイミングベルトとしての高温において屈曲し続ける使用状況下、接着強さが持続されず、長時間の使用において、界面の剥離をきたすことがある。

【0004】

水素化ニトリルゴムとガラス繊維との接着強さを持続し界面の剥離をきたさず、高温の環境下においても長期信頼性のある機械ベルトを提供するためのゴム補強用ガラス繊維として、上記被覆処理を行った後に得られた被覆を1次被覆層として、該1次被覆層上に異なる組成の第2液を塗布し乾燥させて2次被覆層としたゴム補強用ガラス繊維が、例えば、特許文献1および特許文献2に開示されている。

【0005】

例えば、特許文献1には、ハロゲン含有ポリマーとイソシアネートを含む第2液で処理する方法が記載されている。

【0006】

また、特許文献2には、ガラス繊維に、レゾルシン・ホルマリン縮合物とゴムラテックスを含む処理剤を塗布し乾燥硬化させ第1被覆層とし、当該第1被覆層上にさらに異なる処理剤を塗布し乾燥硬化させ形成させた第2被覆層を有するゴム補強用繊維コードであって、当該第2被覆層用の処理剤が、ゴム配合物、加硫剤およびマレイミド系加硫助剤を主成分とすることを特徴とするゴム補強用コードが記載されている。

【0007】

しかしながら、特許文献1または特許文献2に記載されている2層の被覆層からなるゴム補強用ガラス繊維を用い耐熱ゴムの中に埋め込んだとしても、母材である耐熱ゴムとガラス繊維との接着強さは必ずしも十分といえる程ではない。特に母材ゴムとして、特許文献1においては水素化ニトリルゴムを、特許文献2は水素化ニトリルゴムまたはメタクリル酸亜鉛を分散させた水素化ニトリルゴムを用いているが、特許文献1または特許文献2に記載の2層の被覆層からなるゴム補強用ガラス繊維を用い耐熱ゴムの中に埋め込んだと

しても、母材である耐熱ゴムとガラス繊維との、接着強さは未だ不十分である。

【特許文献1】特公平2-4715号公報

【特許文献2】特許第3201330号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

従来のゴム補強用ガラス繊維は、耐熱ゴム、例えば、硫黄または過酸化物で架橋された水素化ニトリルゴムに埋め込んだ際に、ガラス繊維と該ゴムの接着性を改善するための被覆材が塗布被覆されているが、その効果が不十分で、耐熱ベルトに用いた際の長時間の使用において、ガラス繊維と該ゴムの接着強さが弱く、ガラス繊維と耐熱ゴムの界面が剥離し初期強さを保てない、寸法安定性に劣る等の問題があった。

【0009】

本発明は、ガラス繊維と前記ゴムの接着に対し好ましい接着強さを有した被覆層を得て、更に、耐熱ベルトに用いた際の長時間の使用において、被覆層が接着の初期強さを持続し、寸法安定性に優れたゴム補強用ガラス繊維を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、レゾルシン・ホルムアルデヒド樹脂とゴムラテックスとを水に分散させてなるガラス繊維被覆用第1液をガラス繊維に塗布し塗膜を形成した後に乾燥硬化させ1次被覆層とした後で、該1次被覆層上に異なる組成のガラス繊維被覆用第2液を塗布し塗膜を形成した後に乾燥硬化させて2次被覆層としたゴム補強用ガラス繊維において、ガラス繊維被覆用第2液がビスアリルナジイミドとゴムエラストマーと加硫剤と無機充填材とを有機溶剤に分散させてなることを特徴とするゴム補強用ガラス繊維である。

【0011】

更に、本発明は、上記のガラス繊維被覆用第2液がゴムエラストマーの全重量に対して、重量％で表して、ビスアリルナジイミドを、0.3％～10.0％、加硫剤を、0.5％～50.0％、無機充填材を、10.0％～70.0％含有し有機溶剤に分散させてなることを特徴とする上記のゴム補強用ガラス繊維である。

【0012】

更に、本発明は、上記のガラス繊維被覆用第2液に分散されるビスアリルナジイミドがN-N'-ヘキサメチレンジアリルナジイミド、N-N'-(m-キシリレン)ジアリルナジイミド、尚、m-はメタ位の意である、またはN-N'-(4,4'-ジフェニルメタン)ジアリルナジイミドであることを特徴とする上記のゴム補強用ガラス繊維である。

【0013】

更に、本発明は、上記のガラス繊維被覆用第2液に分散されるゴムエラストマーがクロロスルホン化ポリエチレンであることを特徴とする上記のゴム補強用ガラス繊維である。

【0014】

更に、本発明は、上記のガラス繊維被覆用第2液に分散される無機充填材がカーボンブラックであることを特徴とする上記のゴム補強用ガラス繊維である。

【0015】

更に、本発明は、上記のガラス繊維被覆用第2液に分散させる加硫剤がニトロソ化合物および／または亜鉛化合物であることを特徴とする上記のゴム補強用ガラス繊維である。

【0016】

更に、本発明は、上記のゴム補強用ガラス繊維の2次被覆層として用いられることを特徴とする上記のガラス繊維被覆用第2液である。

【発明の効果】

【0017】

本発明によるゴム補強用ガラス繊維は、例えば、硫黄により、または過酸化物により架橋された耐熱ゴムである水素化ニトリルゴムへ埋め込んだ際にガラス繊維と該ゴムの接着性に優れており、耐熱用ベルトとしての長時間の使用においてもガラス繊維と該ゴムの界

面が剥離することがないので、自動車用タイミングベルト等の耐熱性を用する機械ベルトとして好適に使用できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

本発明におけるガラス繊維被覆用第1液には、一般的に使用されるレゾルシン・ホルムアルデヒド樹脂とゴムラテックスとを水に分散させてなる液を用いる。該ガラス繊維被覆用第1液を塗布し被覆したガラス繊維を母材ゴムに埋め込んだ場合、ガラス繊維とゴムの界面の接着強さは充分とはいえない。そこで、更に、ガラス繊維被覆用第2液で処理し、2次被覆層を設ける必要が生じる。

【0019】

本発明におけるガラス繊維被覆用第1液の成分の一つとして用いるゴムラテックスには、本発明のゴム補強用ガラス繊維の1次被覆層の成分として加えることで、ガラス繊維とゴムの界面に優れた接着強さが得られるために、ビニルピリジーン・スチレン・ブタジエン共重合体が使用できる。例えば、ビニルピリジン：スチレン：ブタジエンの比が、重量比で10～20：10～20：60～80の範囲のビニルピリジーン・スチレン・ブタジエン共重合体として、日本エイアンドエル株式会社製、商品名、ピラテックス、J S R株式会社製、商品名、0650、および日本ゼオン株式会社製、商品名、ニッポール1218FS等が市販されており、これらが使用される。

【0020】

また、本発明のゴム補強用ガラス繊維に用いるガラス繊維被覆用第1液の組成物の一つである前記ビニルピリジーン・スチレン・ブタジエン共重合体の一部を、他のゴムエラストマーに替えても良い。ビニルピリジーン・スチレン・ブタジエン共重合体のみでは、ゴム補強用ガラス繊維の被覆に粘着性が生じ被覆層が転写し易くなり、工程が汚れたりして作業性が悪くなる。他のゴムエラストマーとしてカルボキシル基変性スチレン・ブタジエンゴム、アクリロニトリル・ブタジエンゴム等も挙げられるが、ビニルピリジーン・スチレン・ブタジエン共重合体との相性が良い、スチレン・ブタジエン共重合体が好適に使用でき、本発明のゴム補強用ガラス繊維の特徴であるゴムとの接着性および耐熱性を損なわない30重量%～80重量%の範囲で、ビニルピリジーン・スチレン・ブタジエン共重合体に替えて使用される。このようなスチレン・ブタジエン共重合体として、例えば、日本合成ゴム株式会社、型番2108、または日本エイアンドエル株式会社、商品名、J-9049等が市販されている。

【0021】

本発明のガラス繊維被覆用第2液は、ビスアリルナジイミドと、ゴムエラストマーと、加硫剤と、無機充填材とを有機溶剤中に含有させたものである。

【0022】

ビスアリルナジイミドは、熱硬化性イミド樹脂の一種であり、低分子量のビスアリルナジイミドは、他の樹脂との相溶性に優れており、硬化後のビスアリルナジイミド樹脂はガラス転移点が300℃以上となる。

【0023】

本発明らが鋭意検討した結果、耐熱性の向上が期待できる前述のビスアリルナジイミドをガラス繊維被覆用第2液の構成成分に用いた本発明のガラス繊維被覆用第2液により、2次被覆層を形成した本発明のゴム補強用ガラス繊維を母材ゴムに埋め込むと、高温下の長時間の使用において、被覆層によるガラス繊維とゴムの初期の接着強さが持続され、寸法安定性に優れた、即ち、耐熱性に優れた機械ベルトが得られることが判り、本発明を完成させるに至った。

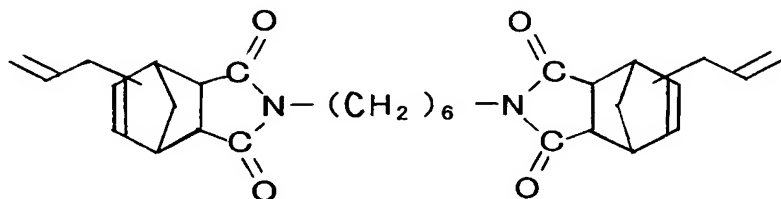
【0024】

本発明において、ビスアリルナジイミドは、N-N'-ヘキサメチレンジアリルナジイミド、N-N'-(m-キシリレン)ジアリルナジイミド、またはN-N'-(4,4'-ジフェニルメタン)ジアリルナジイミドの中から1つ以上のものを選んで使用でき、好ましい接着強さを得るためには、N-N'-ヘキサメチレンジアリルナジイミドを使用す

ることが好ましく、丸善石油化学株式会社より、商品名、BANI-H、BANI-XまたはBANI-M等で市販されているものが使用できる。N-N'-ヘキサメチレンジアリルナジイミドの構造式を化1、N-N'-(m-キシリレン)ジアリルナジイミドの構造式を化2、N-N'-(4,4'-ジフェニルメタン)ジアリルナジイミドの構造式を化3に示す。

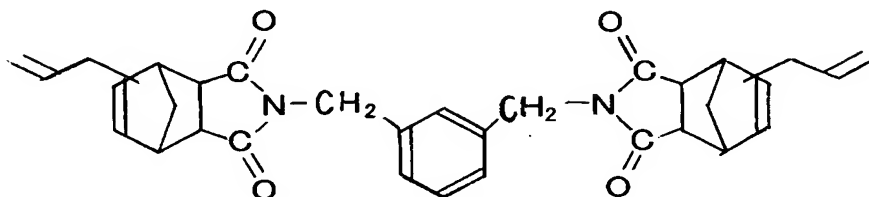
【0025】

【化1】



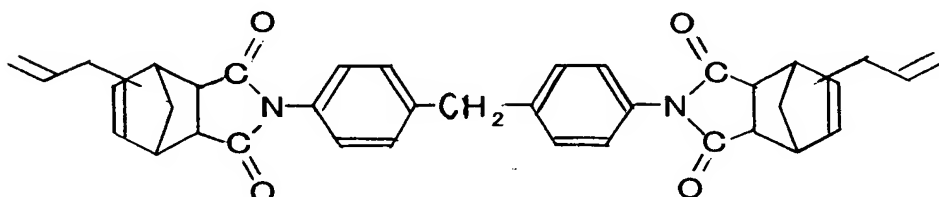
【0026】

【化2】



【0027】

【化3】



【0028】

本発明のガラス繊維被覆用第2液における各成分の含有量はゴムエラストマーに全重量に対して、重量%で表して、ビスアリルナジイミドを0.3%~10.0%、加硫剤を0.5%~50.0%、無機充填材が10.0%~70.0%とすることが好ましい。

【0029】

ビスアリルナジイミドの含有量が、ゴムエラストマーの全重量に対して、0.3%より少ないガラス繊維被覆用第2液を用いて2次被覆層を設けてなるゴム補強用ガラス繊維を用い、母材ゴムに埋没させることで、自動車のタイミングベルト等のゴム製品とした際は、当該ガラス繊維と母材ゴムとの十分な接着強さが得られない。また、ビスアリルナジイミドの含有量が10.0%より多い場合には、当該ガラス繊維の2次被覆層が硬く脆くなり、上記ゴム製品の屈曲疲労特性を低下させる。

【0030】

一方、加硫剤の含有量が、ゴムエラストマーの全重量に対して、0.5%より少ないガラス繊維被覆用第2液を用いて2次被覆層を設けてなるゴム補強用ガラス繊維を用い、母材ゴムに埋没させることで、自動車のタイミングベルト等のゴム製品とした際は、当該ガラス繊維と母材ゴムとの十分な接着強さが得られない。また、加硫剤の含有量が50.0%より多い場合には、当該ガラス繊維の2次被覆層が硬く脆くなり、上記ゴム製品の屈曲疲労特性を低下させる。

【0031】

一方、無機充填材の含有量が、ゴムエラストマーの全重量に対して、10.0%より少ないガラス繊維被覆用第2液を用い2次被覆層を設けてなるゴム補強用ガラス繊維を用い、母材ゴムに埋没させることで自動車のタイミングベルト等のゴム製品とした際は、当該ガラス繊維と母材ゴムとの十分な接着強さが得られない。また、無機充填材の含有量が70.0%より多い場合には、当該ガラス繊維の2次被覆層が硬く脆くなり、上記ゴム製品の屈曲疲労特性を低下させる。

【0032】

本発明のガラス繊維被覆用第2液に含有させるゴムエラストマーは、クロロピレンゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴムといった種々のものを使用できるが、耐熱性の高いクロロスルホン化ポリエチレンを使用することが好ましい。

【0033】

また、本発明のガラス繊維被覆用第2液に含有させる無機充填材としては、一般的に用いられているカーボンブラックや酸化マグネシウム等を使用でき、特に、カーボンブラックを含有させたガラス繊維被覆用第2液を用いて2次被覆層を設けてなるゴム補強用ガラス繊維を、母材ゴムに埋没させることで、自動車のタイミングベルト等のゴム製品とした際は、当該ガラス繊維と母材ゴムとの好ましい接着強さを得ることができる。

【0034】

また、本発明のガラス繊維被覆用第2液に含有させて、2次被覆層を硬化させるための加硫剤としては、一般的に用いられているニトロソ化合物および／または亜鉛化合物を使用でき、ニトロソ化合物および／または亜鉛化合物を含有させることにより、更に接着強さを高めることができる。特に、ニトロソ化合物を用いることが好ましく、具体的にp-ジニトロソベンゼン、ポリp-ジニトロソベンゼンから選択できる。尚、p-はパラ位の意である。

【実施例】

【0035】

ビスアリルナジイミドを用いた2次被覆層を有する本発明のゴム補強用ガラス繊維（実施例1～5）、比較として2次被覆層にビスアリルナジイミドを用いていないゴム補強用ガラス繊維（比較例1～4）の水素化ニトリルゴムに対する剥離強さを測定することで接着強さの評価を行った。

【0036】

表1が接着強さの評価結果である。

【0037】

【表1】

	耐熱ゴムA		耐熱ゴムB	
	剥離強さ (N)	破壊状態	剥離強さ (N)	破壊状態
実施例1	333	ゴム破壊	363	ゴム破壊
実施例2	317	ゴム破壊	333	ゴム破壊
実施例3	294	ゴム破壊	323	ゴム破壊
実施例4	314	ゴム破壊	343	ゴム破壊
実施例5	294	ゴム破壊	294	ゴム破壊
比較例1	78	界面剥離	67	界面剥離
比較例2	98	界面剥離	118	界面剥離
比較例3	137	界面剥離	265	ゴム破壊
比較例4	274	ゴム破壊	98	界面剥離

【0038】

実施例 1

(ゴム補強用ガラス繊維の作製)

ビニルピリジンとスチレンとブタジエンとを、15:15:70のモル比で含有するビニルピリジーン-スチレン-ブタジエンラテックス(日本エイアンドエル株式会社製、商品名、ピラテックス、固形分、41.0重量%)、447重量部と、スチレンブタジエンラテックス(ジェイエスアール株式会社製、型番、2108、固形分、40.0重量%)、195重量部と、レゾルシンとホルムアルデヒドの付加縮合物(固形分6.7重量%)320重量部、アンモニア水(濃度、25.0重量%)、22重量部とに水を添加して全体として1000重量部になるようにして、ガラス繊維被覆用第1液を調製した。

【0039】

また、クロロスルホン化ポリエチレン(東ソー株式会社製、TS-430)100重量部と、p-ジニトロベンゼン、40重量部と、N-N'-ヘキサメチレンジアリルナジイミド(丸善石油化学株式会社製BANI-H)、0.3重量部と、カーボンブラック、30重量部と、キシレン、1315重量部とを含むガラス繊維被覆用第2液を調製した。即ち、クロロスルホン化ポリエチレンの全重量に対して、ビスアリルナジイミドに属するN-N'-ヘキサメチレンジアリルナジイミドを0.3重量%、加硫剤であるp-ジニトロベンゼンを40重量%、無機充填材であるカーボンブラックを30重量%とした。

【0040】

次いで、径9 μ mのガラス繊維フィラメントを200本集束したガラス繊維束3本を引き揃え、前記ガラス繊維被覆用第1液を塗布した後、乾燥させて1次被覆層を設けた。

【0041】

この時の固形分付着量率、即ち、1次被覆層の重量割合は、1次被覆層を設けたガラス繊維束の全重量に対して、19重量%であった。

【0042】

前記被覆層を設けたガラス繊維束を280℃で22秒間乾燥させた後、2.54cm当たり2.0回の下撚りを与え、更に13本引き揃えて2.54cm当たり2.0回の上撚りを施し得られたものに前記ガラス繊維被覆用第2液を塗布した後、110℃で1分間の乾燥を行い2次被覆層を設けゴム補強用ガラス繊維、即ち、ゴム補強用ガラス繊維コードを得た。

【0043】

この時の固形分付着率、即ち、2次被覆層の重量割合は、1次および2次被覆層を設けたガラス繊維束の全重量に対して、3.5重量%であった。

(使用ゴム)

ゴム補強用ガラス繊維コードを埋没させるための母材ゴムとして、水素化ニトリルゴム(日本ゼオン株式会社製、型番、2020)、100重量部に対して、カーボンブラック、40重量部と、亜鉛華、5重量部と、ステアリン酸、0.5重量部と、硫黄、0.4重量部と、加硫促進剤、2.5重量部と、老化防止剤、1.5重量部とを配合してなる耐熱ゴム(以後、耐熱ゴムAとする)、または水素化ニトリルゴム(日本ゼオン株式会社製、型番2010)100重量部に対して、カーボンブラック、40重量部と、亜鉛華、5重量部と、ステアリン酸、0.5重量部と、1,3-ジ(t-ブチルペロキシイソプロピル)ベンゼン、5重量部と、老化防止剤、1.5重量部とを配合してなる耐熱ゴム(以後、耐熱ゴムBとする)を使用した。

(接着強さ)

試験片は耐熱ゴムAまたは耐熱ゴムBからなる3mm厚、25mm幅のゴムシート上に前記ゴム補強用ガラス繊維コードを20本並べ、その上から布をかぶせ、耐熱ゴムAについては、温度、150℃下、196ニュートン/cm²(以後、ニュートンをNと略す)、また耐熱ゴムBについては、温度、170℃下、196N/cm²の条件で端部を除き押圧し、30分間加硫させつつ成形して、接着強さ評価のための試験片を得た。この試験片の接着強さの測定を、端部においてゴムとゴム補強用ガラス繊維を個別にクランプにて

挟み、剥離速度を 50 mm/分とし、ゴムシートからゴム補強用ガラス繊維コードを剥がす際の最大の抵抗値を測定し、剥離強さとした。剥離強さが大きいほど接着強さに優れる。

【0044】

表1の実施例1に示すように、剥離強さを測定したところ、耐熱ゴムAについては333 Nであり、耐熱ゴムBについては363 Nであり、2次被覆層にビスアリルナジイミドを用いていないゴム補強用ガラス繊維コード（比較例1～4）に比べて、接着強さに優れていた。

【0045】

尚、表1において、ガラス繊維とゴムが界面から剥離していない破壊状態をゴム破壊とし、界面から一部のみでも剥離している破壊状態を界面剥離とした。ゴム破壊の方が、界面剥離より接着強さに優れる。表1の実施例1に示すように、破壊状態は、耐熱ゴムAを使用した場合、耐熱ゴムBを使用した場合、ともに破壊状態はゴム破壊であり、接着強さに優れていた。

実施例2

実施例1でガラス繊維被覆用第2液に用いたN-N'-ヘキサメチレンジアリルナジイミドの添加量を2重量部に変えた以外は、実施例1と同様にガラス繊維被覆用第2液を作製し、実施例1に示した手順で、1次被覆層および2次被覆層を設けたゴム補強用ガラス繊維コードを作製した。即ち、クロロスルホン化ポリエチレンの全重量に対して、ビスアリルナジイミドに属するN-N'-ヘキサメチレンジアリルナジイミドを2重量%、加硫剤であるp-ジニトロベンゼンを40重量%、無機充填材であるカーボンブラックを30重量%とした。

次いで、耐熱ゴムAおよび耐熱ゴムBを用いて実施例1に示した手順で試験片を作製した。この試験片に対して同条件で剥離強さを測定した。

【0046】

表1の実施例2に示すように、剥離強さは、耐熱ゴムAを用いた場合、317 Nであり、耐熱ゴムBを用いた場合、333 Nであり、2次被覆層にビスアリルナジイミドを用いていないゴム補強用ガラス繊維コード（比較例1～4）に比べて、接着強さに優れていた。

【0047】

また、表1の実施例2に示すように、破壊状態は、耐熱ゴムAを使用した場合、耐熱ゴムBを使用した場合、ともにゴム破壊であり、接着強さに優れていた。

実施例3

実施例1でガラス繊維被覆用第2液に用いたN-N'-ヘキサメチレンジアリルナジイミドの添加量を10重量部に変えた以外は、実施例1と同様にガラス繊維被覆用第2液を作製し、実施例1に示した手順で、1次被覆層および2次被覆層を設けたゴム補強用ガラス繊維コードを作製した。即ち、クロロスルホン化ポリエチレンの全重量に対して、ビスアリルナジイミドに属するN-N'-ヘキサメチレンジアリルナジイミドを10重量%、加硫剤であるp-ジニトロベンゼンを40重量%、無機充填材であるカーボンブラックを30重量%とした。

【0048】

次いで、耐熱ゴムAおよび耐熱ゴムBを用いて実施例1に示した手順で試験片を作製した。この試験片に対し同条件で剥離強さを測定した。

【0049】

表1の実施例3に示すように、剥離強さは、耐熱ゴムAを用いた場合、294 Nであり、耐熱ゴムBを用いた場合、323 Nであり、2次被覆層にビスアリルナジイミドを用いていないゴム補強用ガラス繊維コード（比較例1～4）に比べて、接着強さに優れていた。

【0050】

また、表1の実施例3に示すように、破壊状態は、耐熱ゴムAを使用した場合、耐熱ゴ

ムBを使用した場合、ともにゴム破壊であり、接着強さに優れていた。

実施例 4

実施例 1 でガラス繊維被覆用第 2 液に用いた N-N'-ヘキサメチレンジアリルナジイミドの代わりに、N-N'-(4, 4'-ジフェニルメタン)ジアリルナジイミドを 2 重量部添加した以外は、実施例 1 と同様にガラス繊維被覆用第 2 液を作製し、実施例 1 に示した手順で、1 次被覆層および 2 次被覆層を設けたゴム補強用ガラス繊維コードを作製した。即ち、クロロスルホン化ポリエチレンの全重量に対して、ビスアリルナジイミドに属する N-N'-(4, 4'-ジフェニルメタン)ジアリルナジイミドを 2 重量%、加硫剤である p-ジニトロベンゼンを 40 重量%、無機充填材であるカーボンブラックを 30 重量%とした。

【0051】

次いで、耐熱ゴム A および耐熱ゴム B を用いて実施例 1 に示した手順で試験片を作製した。この試験片に対して同条件で剥離強さを測定した。

【0052】

表 1 の実施例 4 に示すように、剥離強さを測定したところ、耐熱ゴム A については 314 N であり、耐熱ゴム B については 343 N であり、2 次被覆層にビスアリルナジイミドを用いていないゴム補強用ガラス繊維コード（比較例 1～4）に比べて、接着強さに優れていた。

【0053】

また、表 1 の実施例 4 に示すように、破壊状態は、耐熱ゴム A を使用した場合、耐熱ゴム B を使用した場合、ともにゴム破壊であり、接着強さに優れていた。

実施例 5

実施例 1 でガラス繊維被覆用第 2 液に用いた N-N'-ヘキサメチレンジアリルナジイミドの代わりに、N-N'-(m-キシリレン)ジアリルナジイミドを 2 重量部添加した以外は、実施例 1 と同様にガラス繊維被覆用第 2 液を作製し、実施例 1 に示した手順で、1 次被覆層および 2 次被覆層を設けたゴム補強用ガラス繊維コードを作製した。即ち、クロロスルホン化ポリエチレンの全重量に対して、ビスアリルナジイミドに属する、N-N'-(m-キシリレン)ジアリルナジイミドを 2 重量%、加硫剤である p-ジニトロベンゼンを 40 重量%、無機充填材であるカーボンブラックを 30 重量%とした。

【0054】

次いで、耐熱ゴム A および耐熱ゴム B を用いて実施例 1 に示した手順で試験片を作製した。この試験片に対して同条件で剥離強さを測定した。

【0055】

表 1 の実施例 4 に示すように、剥離強さは、耐熱ゴム A を用いた場合、294 N であり、耐熱ゴム B を用いた場合、294 N であり、2 次被覆層にビスアリルナジイミドを用いていないゴム補強用ガラス繊維コード（比較例 1～4）に比べて、接着強さに優れていた。

【0056】

また、表 1 の実施例 5 に示すように、破壊状態は、耐熱ゴム A を使用した場合、耐熱ゴム B を使用した場合、ともにゴム破壊であり、接着強さに優れていた。

比較例 1

ガラス繊維被覆用第 2 液で 2 次被覆層を設けない以外は、実施例 1 に示した手順で 1 次被覆層を設けたゴム補強用補強用ガラス繊維コードを作製した。次いで、耐熱ゴム A および耐熱ゴム B を用いて実施例 1 に示した手順で試験片を作製した。この試験片に対して同条件で剥離強さを測定した。

【0057】

表 1 の比較例 1 に示すように、剥離強さは、耐熱ゴム A を用いた場合、78 N であり、耐熱ゴム B を用いた場合、67 N であり、2 次被覆層にビスアリルナジイミドを用いた本発明のゴム補強用ガラス繊維コード（実施例 1～5）に比べて、接着強さに劣っていた。

【0058】

また、表1の比較例1に示すように、破壊状態は、耐熱ゴムAを使用した場合、耐熱ゴムBを使用した場合、ともに界面剥離であり接着強さに劣っていた。

比較例2

ガラス繊維被覆用第2液にN-N'-ヘキサメチレンジアリルナジイミドを添加しなかった以外は、実施例1と同様にガラス繊維被覆用第2液を作製し、実施例1に示した手順で、1次被覆層および2次被覆層を設けたゴム補強用ガラス繊維コードを作製した。次いで、耐熱ゴムAおよび耐熱ゴムBを用いて実施例1に示した手順で試験片を作製した。この試験片に対して同条件で剥離強さを測定した。

【0059】

表1の比較例2に示すように、剥離強さは、耐熱ゴムAを用いた場合、98Nであり、耐熱ゴムBを用いた場合、118Nであり、2次被覆層にビスアリルナジイミドを用いた本発明のゴム補強用ガラス繊維コード（実施例1～5）に比べて、接着強さに劣っていた。

【0060】

また、表1の比較例2に示すように、破壊状態は、耐熱ゴムAを使用した場合、耐熱ゴムBを使用した場合、ともに界面剥離であり接着強さに劣っていた。

比較例3

実施例1でガラス繊維被覆用第2液に用いたN-N'-ヘキサメチレンジアリルナジイミドの代わりに、N-N'-(m-フェニレン)ジマレイミドを1重量部添加した以外は、実施例1と同様にガラス繊維被覆用第2液を作製し、実施例1に示した手順で、1次被覆層および2次被覆層を設けたゴム補強用ガラス繊維コードを作製した。次いで、耐熱ゴムAおよび耐熱ゴムBを用いて実施例1に示した手順で試験片を作製した。この試験片に対して同条件で剥離強さを測定した。

【0061】

表1の比較例3に示すように、剥離強さは、耐熱ゴムAを用いた場合、137Nであり、耐熱ゴムBを用いた場合、265Nであり、2次被覆層にビスアリルナジイミドを用いた本発明のゴム補強用ガラス繊維コード（実施例1～5）に比べて、接着強さに劣っていた。

【0062】

また、表1の比較例1に示すように、破壊状態は、耐熱ゴムAを使用した場合、界面剥離であり接着強さに劣っていた。

比較例4

クロロスルホン化ポリエチレン（東ソー株式会社製、商品名、TS-430）、100重量部と、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、40重量部と、カーボンブラック、30重量部と、キシレン、1315重量部からなるガラス繊維被覆用第2液を調製し、実施例1に示した手順で、1次被覆層および2次被覆層を設けたゴム補強用ガラス繊維コードを作製した。次いで、耐熱ゴムAおよび耐熱ゴムBを用いて実施例1に示した手順で試験片を作製した。この試験片に対して同条件で剥離強さを測定した。

【0063】

表1の比較例4に示すように、剥離強さは、耐熱ゴムAを用いた場合、274Nであり、耐熱ゴムBを用いた場合、98Nであり、2次被覆層にビスアリルナジイミドを用いた本発明のゴム補強用ガラス繊維コード（実施例1～5）に比べて、接着強さに劣っていた。

【0064】

また、表1の比較例4に示すように、耐熱ゴムBを使用した場合、界面剥離であり接着強さに劣っていた。（耐熱耐屈曲疲労性能評価）

次いで、実施例1～2、比較例2で作成したゴム補強用ガラス繊維コードを補強材として、母材ゴムに前記耐熱ゴムBを用い、巾19mm、長さ876mmのタイミングベルトを各々作製し、耐熱耐屈曲走行疲労性能を評価するための走行試験を実施した。耐熱耐屈曲走行疲労性能は、高温化、タイミングベルトを、歯車、即ち、プーリーを用いて、屈曲

させつつ走行させ、一定時間経過の強度保持率で評価する。

【0065】

図1は、切断したタイミングベルトの斜視図である。

タイミングベルト1はプーリーに噛み合わせるための高さ3.0mmの突起部1Aを多数有し、突起部を除く背部1Bの厚みが2.0mmで、タイミングベルト該背部には、断面に見られるようにゴム補強用ガラス繊維コード2が12本埋没されている。

【0066】

図2は、タイミングベルトの耐熱耐屈曲走行疲労性能を測定する試験機の概略側面図である。

【0067】

図2に示すように、各々のタイミングベルト1を駆動モーターを備えた耐熱耐屈曲走行疲労試験機に装着し耐熱耐屈曲走行疲労性能を測定する。タイミングベルト1は駆動モーターにより回転駆動される駆動プーリー3の駆動力を、3個の従動プーリー4に各々伝達する。アイドラ5は、走行中にタイミングベルト1を張るためのもので、タイミングベルト1を張るために負荷荷重、500Nを与え、スムーズに回転可能である。駆動プーリー3は、径、120mm、歯数、40Tであり、駆動プーリー3は、径60mmであり、歯数、20Tである。走行試験中の駆動プーリー3の1分間あたりの回転数は、6000rpm、従動プーリー3の1分間あたりの回転数は、3000rpmである。

【0068】

図2に示すように、温度、130℃の環境下で、駆動プーリー3を、6000rpmで回転させ、タイミングベルト1を従動プーリー4、アイドラ5を用いて屈曲させつつ走行させた。このようにして、500時間、タイミングベルト1を走行させ走行試験を実施した。走行試験前のタイミングベルト1の引張強度、および走行試験後の引張強度を測定し、数1により試験前の引張強度に対する強度保持率を求め、実施例1～2、比較例2で作製したタイミングベルト1の耐熱耐屈曲走行疲労性能を比較評価した。

【0069】

【数1】

強度保持率(%)＝試験後の引張強度÷試験前の引張強度×100

【0070】

各々のタイミングベルトの走行試験後の強度保持率を表2に示す。

【0071】

【表2】

	実施例1	実施例2	比較例2
強度保持率(%)	93	90	82

【0072】

実施例1、2のビスアリルナジイミドを用いた2次被覆層を有する本発明のゴム補強用ガラス繊維コード2を用いたタイミングベルト1の、走行試験後の強度保持率は、実施例1において、93%、また、実施例2において、90%であり、比較例2のビスアリルナジイミドを用いていないゴム補強用ガラス繊維の強度保持率、82%に比較して大きく、優れた耐熱耐屈曲疲労性能を有する。

【図面の簡単な説明】

【0073】

【図1】切断したタイミングベルトの斜視図である。

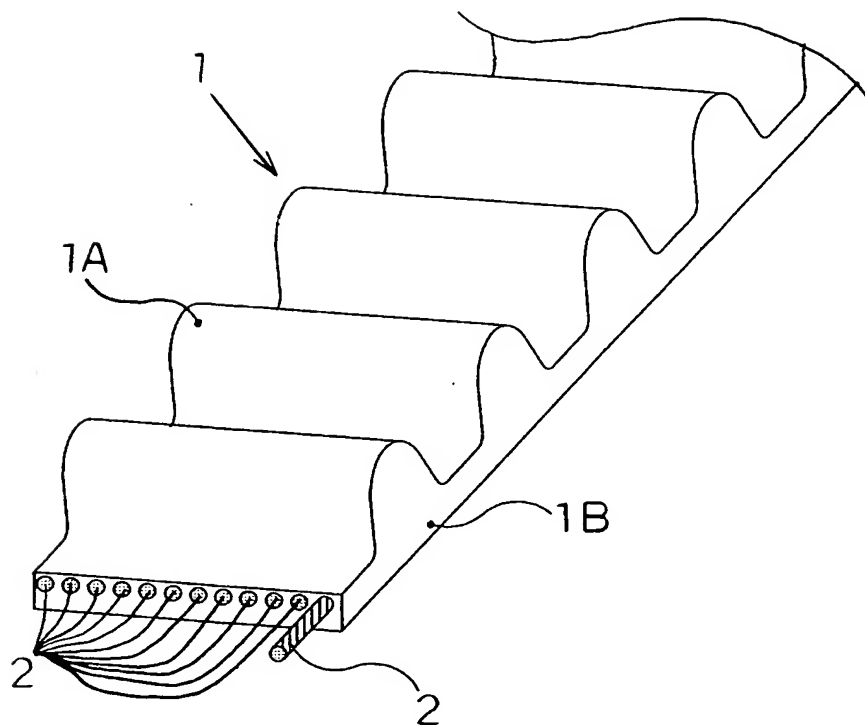
【図2】タイミングベルトの耐熱耐屈曲走行疲労性能を測定する試験機の概略側面図である。

【符号の説明】

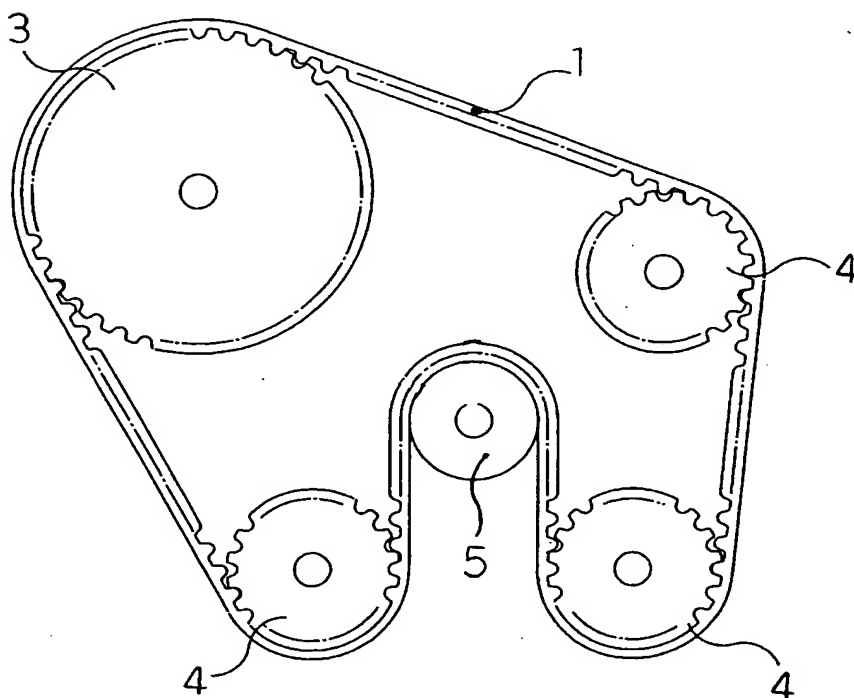
【0074】

- 1 タイミングベルト
- 1 A 突起部
- 1 B 背部
- 2 ゴム補強用ガラス繊維コード
- 3 駆動プーリー
- 4 従動プーリー
- 5 アイドラー

【書類名】 図面
【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 ガラス繊維と母材ゴムの接着に対し好ましい接着強さを有した被覆層を得て、更に、耐熱ベルトに用いた際の長時間の使用において、被覆層が接着の初期強さを持続し、寸法安定性に優れたゴム補強用ガラス繊維を提供する。

【解決手段】 レゾルシン・ホルムアルデヒド樹脂とゴムラテックスとを水に分散させてなるガラス繊維被覆用第1液をガラス繊維に塗布し塗膜を形成した後に乾燥硬化させ1次被覆層とした後で、該1次被覆層上に異なる組成のガラス繊維被覆用第2液を塗布し塗膜を形成した後に乾燥硬化させて2次被覆層としたゴム補強用ガラス繊維において、ガラス繊維被覆用第2液がビスアリルナジイミドとゴムエラストマーと加硫剤と無機充填材とを有機溶剤に分散させてなることを特徴とするゴム補強用ガラス繊維。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-406069
受付番号	50302002243
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成 15 年 12 月 9 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000002200
【住所又は居所】	山口県宇部市大字沖宇部 5 2 5 3 番地
【氏名又は名称】	セントラル硝子株式会社

【代理人】

申請人	
【識別番号】	100108671
【住所又は居所】	神奈川県横浜市磯子区中原 4-26-32-211
【氏名又は名称】	西 義之

特願 2 0 0 3 - 4 0 6 0 6 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 2 0 0]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 4 日
[変更理由]	新規登録
住 所	山口県宇部市大字沖宇部 5 2 5 3 番地
氏 名	セントラル硝子株式会社